云南植物研究 3(1): 89—93, 1981
Acta Botanica Yunnanica

滇产植物皂素成分的研究
V. 滇重楼的甾体皂甙和β-蜕皮激素

陈昌祥 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所，植物化学研究室)

重楼 (Paris polyphylla Sm.) 和它的某些变种，在民间和药物书籍上又名为：七叶一枝花，蚤休，为延龄草科植物，是我国民间十分著名的中草药。据我们不完全统计，我国长江以南各地所编写的中草药书籍冠以重楼作封面有十册之多。然而重楼"花仅数缕，不甚可观"[1]现在得到各地如此推崇，原因何在？概因它具有广泛医药疗效之故。综观各地记载的用途，内服主要用为抗菌消炎，近年并广为民间用作抗癌药物；内服外敷除有止血和跌打损伤之功外，还用于治腮腺炎，乳腺炎和毒蛇咬伤等疾病。本研究所用样品为产于昆明附近的滇重楼〔Paris polyphylla Sm. var. yunnanensis (Fr.) H-M.〕的根茎。滇重楼分布甚广，除云南广泛分布外，四川，贵州，广西均有分布。在云南除称滇重楼为重楼外，尚有重台，紫河车，虫蒌，重楼一支箭等别名。明初兰茂所著滇南本草[2]谓滇重楼"味辛，苦，微辣，性微寒。俗云：是疮不是疮，先用重楼解毒汤，此乃外科之至药也。主治一切无名肿毒。攻各种疮毒，痈疽，发背痘疔等症最良，利小便。"由此可见早在李时珍《本草纲目》之前就记载了此药的用途并推崇备至，这些用途与现在各地所述用途在主要方面是一致的。

重楼属的甾体成分，早在1962年黄伟光和作者之一就报告了滇重楼的皂素配基为薯芋皂甙元 (Diosgenin)[3]。1965年黄伟光报告了六种云南产的重楼属植物除均含薯芋皂元外，还有三种含偏诺皂甙元(Pennogenin)，他还从一种重楼中分得薯芋皂甙(Dioscin，即甙Ⅲ)[4]，遗憾的是我们的工作由于种种原因中断了。1966年A. Singh 等人[5]报告了从重楼 (Paris polyphylla Sm.) 中分离出薯芋皂甙元的单糖甙。1972年日本学者T. Nohara等人从尼泊尔产的重楼 (Paris polyphylla Sm.) 中分离鉴定出三个薯芋皂甙元的甙 (Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ) 及一个C_{21}-甾体的甙[6]。1974年T. Nohara 等人又从四叶重楼 (Paris tetraphylla A. Gray) 中分到偏诺皂甙元联结着三分子鼠李糖和一分子葡萄糖的甙[7]。

我们这次从滇重楼中分得五个化合物 (分离方法见图1)。除蔗糖外，其它四个化合物为甾体成分，经鉴定三个甾体皂甙与T. Nohara等人从重楼 (Paris polyphlla Sm.) 中分得的甙(Ⅰ)，(Ⅱ)，(Ⅲ)理化性质、光谱数据、衍生物和水解产物数据基本符合。故滇重楼中甾体皂甙的结构为(Ⅰ)，(Ⅱ)，(Ⅲ)。第四个甾体成分为β-蜕皮激素(Ⅳ)，在

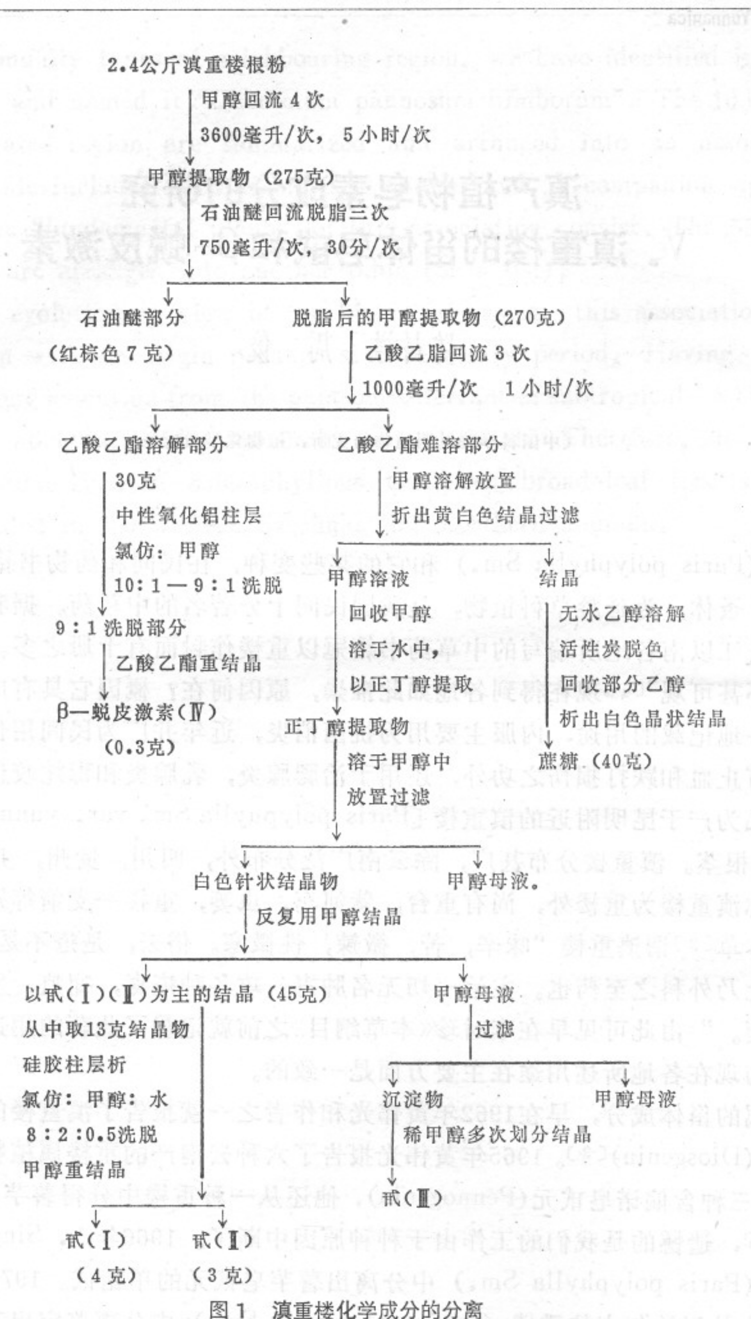


图1 滇重楼化学成分的分离

Fig.1 Isolation of chemical constituents from P. polyphylla Sm. var. yunnanensis (Fr) H-M.

重楼属植物中似属首次发现。其他成分正分离鉴定中。

兹将我们分离的各化合物性质，鉴定数据和一些看法报告如下：

一、甙Ⅰ：用甲醇结晶，针状。mp.275—279°（分解），$[\alpha]_D$-129.9°（c=0.72 MeOH），（$[M]_D$-1112°），IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3500—3300（OH）、980、918、897、860（897>918，示25D-螺甾缩酮边链）。元素分析，$C_{44}H_{72}O_{16}\cdot H_2O$，计算值（%）：C,60.53；H,8.31；实验值（%）：C,60.62；H,8.38。

甙Ⅰ的水解：7%盐酸甲醇水溶液，常法。其甙元部份为薯芋皂甙元，mp.，IR，TLC皆与已知样品（Diosgenin）相同。其糖部分用纸层析与已知糖对比鉴定为葡萄糖，鼠李糖，阿拉伯糖。

甙Ⅰ的全甲基化物：按文献方法制备[8]。以甲醇结晶，mp. 168—171°，IR示无羟基吸收。TLC为一点。NMR（$CDCl_3$）δ：5.243(1H，宽单峰)。5.191（1H，单峰），4.360（1H，J=7Hz）。元素分析：$C_{52}H_{86}O_{16}$，计算值（%）：C，64.57；H，8.98。实验值（%）：C，64.55；H，8.98以上数据及NMR图形皆与文献报告基本相同[6]。

二、甙Ⅱ：以甲醇结晶，针状。mp.214—216°（分解），$[\alpha]_D$-115.1°（C=0.68 MeOH），($[M]_D$-1209.7°)。IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3300—3400（OH），979，912、895，860（895>912 示 25D-螺甾缩酮边链）。TLC为一点，元素分析，$C_{51}H_{82}O_{20}\cdot H_2O$计算值（%）：C，59.25；H，8.20；实验值（%）：C，59.41；H，8.15。

甙Ⅱ的水解：7%盐酸甲醇水溶液，常法。甙元部份得薯芋皂甙元。与已知样品mp，IR，TLC均相同。糖部分与已知糖行纸层析，鉴定为葡萄糖，鼠李糖。

甙Ⅱ的部分水解：按文献方法[6]，分得薯芋皂甙(Ⅲ)，其糖部分为鼠李糖。薯芋皂甙(Ⅲ)与已知样品TLC相同。以上数据皆与文献报导的皂甙(Ⅱ)数据一致[6]。

RO　　HO　HO　O　OH　OH　OH　(Ⅳ)

甙（Ⅰ）　R=α-L-ara·fur $\xrightarrow{1\to4}$ β-D-glc·pyr—
　　　　　α-L-rha·qyr $\xrightarrow{1\to2}$

甙（Ⅱ）　R=α-L-rha·pyr $\xrightarrow{1\to4}$ d-L-rha·pyr $\xrightarrow{1\to4}$ β-D-glc·pyr—
　　　　　α-L-rha·pyr $\xrightarrow{1\to2}$

甙（Ⅲ）　R=α-L-rha·pyr $\xrightarrow{1\to4}$ β-D-glc·pyr—
　　　　　α-L-rha·pyr $\xrightarrow{1\to2}$

β-脱皮激素(β-ecdysone)(Ⅳ)*

三、甙Ⅲ：以稀甲醇结晶，针状。mp. 273—278°(分解)$[\alpha]_D$-111°（C=0.189，McOH）。TLC与已知的薯芋皂甙相同。元素分析，$C_{45}H_{72}O_{16}\cdot H_2O$，计算值（%）：C，60.73；H，8.41，实验值（%）：C，60.87；H，8.15。

* 此图5位上为H，14位为OH。

甙Ⅲ的水解：以7%盐酸甲醇水溶液，常法。甙元及糖部分各鉴定为薯芋皂甙元，葡萄糖和鼠李糖。

四、β-蜕皮激素（Ⅳ）：以乙酸乙酯结晶，细针状。mp. 241—242°。与已知样品混合熔点不下降。IR, UV和TLC皆与已知样品相同。元素分析，$C_{27}H_{44}O_7$计算值（%）：C, 67.47；H, 9.32，实验值（%）：C, 67.46；H, 9.22。

五、蔗糖：mp, TLC和IR皆与已知样品相同。

六、讨论：

1.重楼皂甙部分，我们送昆明军区总医院张美义同志进行动物抗癌试验对U_{14}有58%抑瘤率。最近我们又将混合皂甙结晶（以Ⅰ和Ⅱ为主）送遵义医学院药理教研组，发现对RS_{615}有61%抑瘤率。以前我们与科学院上海药物所同志交谈中亦得知重楼有抗癌活性，据此，我们认为民间以重楼为主药，用于抗癌有一定道理。

2.重楼属植物的分类研究极为困难，可谓众说不一，迄无定论。即以滇重楼而论，其学名有：Paris polyphylla Sm.；Paris yunnanensis Fr.和Paris polyphylla Sm. var. yunnanesis(Fr.)H—M.等，我们研究的一个目的是收集各种重楼，分离鉴定较多单体后进行化学分类研究，仅从本次研究尚不能肯定滇重楼用何种学名为好。但就滇重楼成分与重楼成分的比较而言，我们倾向支持用Paris polyphylla Sm. var. yunnansis (Fr.)H—M.这个学名较好，因为二者的成分是大同小异的。这一看法与日本学者原宽和我所分类学者李恒同志最近的看法是一致的。

附 注

1.本文所用的分离方法是我们以前一些报告中叙述过的，未加详述。

2.IR用岛津IR-450。UV用岛津UV-210A。NMR用Brucker WH-90等仪器测定。熔点用微量熔点仪测定，未校正。熔点与文献报告数据略有出入，如所週知，由于皂甙样品干燥程度不同，所含结晶水多少不一，熔点略有差异，在研究皂素中是常见现象。TLC以硅胶G硬板，展开剂：①氯仿:甲醇:水＝7：3：0.5用于甙。②正已烷:乙酸乙酯＝1：1；③氯仿：乙醚＝1：1用于甙元和甲基化的甙。

3.本室物理仪器分析组作仪器测定和元素分析。聂瑞麟，何敏同志赠送β-蜕皮激素及光谱图。李恒同志参与重楼学名讨论，均此致谢。

参 考 文 献

〔1〕吴其浚，1957：植物名实图考。商务印书馆。卷24第566页。
〔2〕兰茂，1976：滇南本草。云南人民出版社。卷1第493页。
〔3〕黄伟光、周俊，1962：云南医学杂志，1，64
〔4〕黄伟光，1965：药学学报，12，657页。
〔5〕A. Singh, S. N. Srivastava and L. D. Kapoor, 1966: Indian J. Chem., 4, 460.
〔6〕T. Nohara, H. Yabuta, M. Suenobu, R. Hida, K. Miyahara and T. Kawasaki, 1973:Chem. Pharm. Bull., 21 1240.
〔7〕T. Nohara, F. Kumamoto, K. Miyahara and T. Kawasaki, 1975:Chem.Pharm. Bull., 23; 1158.
〔8〕S. Hakomori, 1964: J. Biochem. (Tokyo) 55: 205.

STUDLES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN V. STEROID GLYCOSIDES AND β-ECDYSONE OF PARIS POLYPHYLLA SM. VAR. YUNNANENSIS (FR.) H-M.

Chen Chang-xiang　　Zhou Jun

(Laboratory of phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia sinica)

ABSTRACT

The *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.) H-M. was collected near Kunming, Yunnan. Five compounds in dried rhizomes of this species were isolated.

Three steroid glycosides were identified as diosgenin 3-0-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-[α-L-arabinofuranosyl-(1→4)]-β-D-glucopyranoside(Ⅰ), diosgenin 3-0-α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-α-L-rhamnopvranosyl-(1→4)-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside (Ⅱ) and diosgenin 3-0-α-L-rhamnopyranosyl-(1-4)-α-L-rhmnopyranosyl (1→2)-β-D-glucopyranoside (dioscin) (Ⅲ). β-ecdysone (Ⅳ) and cane sugar were also identified from this plant.